

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI  
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0013954508

WPI Acc no: 2004-135071/

XRAM Acc no: C2004-053856

**Composition for washing keratinic materials e.g. hair, comprises an amphiphilic block copolymer, a cationic or amphoteric polymer, an anionic surfactant and a nonionic and/or amphoteric surfactant**

Patent Assignee: DUBIEF C (DUBI-I); GIROUD F (GIRO-I); L'OREAL SA (OREA); RESTLE S (REST-I)

Inventor: DUBIEF C; GIROUD F; RESTLE S

Patent Family: 10 patents, 34 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number </TH>	Kind	Date	Update	Type
EP 1366741	A1	20031203	EP 200310664	A	20030513	200414	B
FR 2840205	A1	20031205	FR 20026731	A	20020531	200414	E
<b>JP 2004002435</b>	A	20040108	JP 2003157203	A	20030602	200414	E
US 20040039101	A1	20040226	US 2002385565	P	20020605	200416	E
			US 2003449119	A	20030602		
BR 200301389	A	20040824	BR 20031389	A	20030529	200458	E
EP 1366741	B1	20041117	EP 200310664	A	20030513	200476	E
DE 60300159	E	20041223	DE 60300159	A	20030513	200501	E
			EP 200310664	A	20030513		
ES 2233896	T3	20050616	EP 200310664	A	20030513	200545	E
MX 2003004744	A1	20050201	MX 20034744	A	20030528	200564	E
DE 60300159	T2	20051110	DE 60300159	A	20030513	200574	E
			EP 200310664	A	20030513		

Priority Applications (no., kind, date): EP 200310664 A 20030513; FR 20026731 A 20020531

Patent Details						
Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes	
EP 1366741	A1	FR	17	0		
Regional Designated States,Original	AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR					
JP 2004002435	A	JA	19			
US 20040039101	A1	EN			Related to Provisional	US 2002385565
BR 200301389	A	PT				
EP 1366741	B1	FR				
Regional Designated States,Original	AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR					
DE 60300159	E	DE			Application	EP 200310664
					Based on OPI patent	EP 1366741
ES 2233896	T3	ES			Application	EP 200310664
					Based on OPI patent	EP 1366741
DE 60300159	T2	DE			Application	EP 200310664
					Based on OPI patent	EP 1366741

### Alerting Abstract EP A1

**NOVELTY** - Composition for washing keratinic materials comprises an amphiphilic block copolymer (I), a cationic or amphoteric polymer, an anionic surfactant and a nonionic and/or amphoteric surfactant in an aqueous or aqueous alcoholic medium. (I) is not an ethylene oxide/propylene oxide, urethane or siloxane copolymer.

**USE** - For washing keratinic materials, especially keratinic fibers e.g. hair.

**ADVANTAGE** - Hair shampooed with the composition has good wet-combability and good body when dry while retaining smoothness, shine and a pleasant feel.

### Technology Focus

**POLYMERS** - Preferred Copolymer: This comprises hydrophilic block(s) formed from e.g. (meth)acrylic acid, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, acrylamide N-alkyl acrylamides, dimethyl diallyl ammonium chloride or N-alkyl-4-vinylpyridinium halides (many other monomers listed) and a hydrophobic block formed from e.g. vinylaromatic monomers, dienes, alkyl (meth)acrylates, vinyl ethers, allyl ethers, acrylonitrile, vinylidene chloride, caprolactone, ethylene, propylene or fluorovinyl monomers.

**Preferred Cationic Polymers:** These include amine-functional (meth)acrylate and acrylamide (co)polymers, amino acid polymers, alkylallylamine or

dialkyldiallylammonium cyclopolymers, polyquaternary ammonium polymers, quaternized vinylpyrrolidone or vinylimidazole polymers, polyamines, cellulose and guar derivatives and chitosan.

**Preferred Amphoteric Polymers:** These include dimethyldiallylammonium chloride/acrylic acid copolymers, dimethyldiallylammonium chloride/acrylamide/acrylic acid terpolymers, guar and cellulose derivatives and carboxy-functional chitosan.

**Preferred Surfactants:** Anionic surfactants include alkyl ether sulfates and alkyl ether carboxylates. The nonionic surfactant is an alkyl polyglycoside.

**ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Surfactants:** Anionic surfactants include alkyl sulfates. The amphoteric surfactant is an alkyl betaine, aminoalkyl betaine or alkyl amphodiacetate.

## **Original Publication Data by Authority**

### **Original Abstracts:**

A composition for washing a keratinous substance comprising, in a cosmetically acceptable aqueous or aqueous/alcoholic medium,  
at least one linear block copolymer comprising at least one hydrophobic block and at least one hydrophilic block, with the exception of block copolymers of ethylene oxide and of propylene oxide, block copolymers comprising urethane units and block copolymers comprising siloxane units,  
at least one polymer chosen from cationic and amphoteric polymers, and  
at least one anionic surface-active agent in combination with at least one additional surface-active agent chosen from nonionic surface-active agents and amphoteric surface-active agents,  
and a method for washing keratinous substances, for example, keratinous fibers using said composition.

Basic Derwent Week: 200414

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

A 61 K 7/075

A 61 K 7/075

4 C 0 8 3

C 0 8 F 293/00

C 0 8 F 293/00

4 H 0 0 3

C 0 8 F 297/00

C 0 8 F 297/00

4 J 0 2 6

C 0 8 G 81/00

C 0 8 G 81/00

4 J 0 3 1

C 1 1 D 1/06

C 1 1 D 1/06

審査請求 有 請求項の数 22 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-157203 (P2003-157203)

(22) 出願日 平成15年6月2日 (2003.6.2)

(31) 優先権主張番号 0206731

(32) 優先日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(74) 代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆

(74) 代理人 100101199

弁理士 小林 義敦

(72) 発明者 クロード ドュビエフ

フランス国 78150 ル シェネ, リ

ュ エドモン ロスタン 9

(72) 発明者 セルジュ レスル

フランス国 95390 サン プリ, リ

ュ デュ マレシャル ジョフル 38

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも一の両親媒性ブロックコポリマーと少なくとも一のカチオン性又は両性ポリマーを含有するシャンプー

## (57) 【要約】

【課題】 毛髪の好ましい手触り、滑らかさ及び光沢のある外観に有害な影響を与えることなく、毛髪のもつれのほぐれ易さを改善し、乾燥した毛髪にポリュームを付与し、ヘアスタイルの成形及び形状保持を容易にすることが可能な洗浄組成物を提供する。

【解決手段】 化粧品的に許容可能な水性又は水性／アルコール性媒体に、少なくとも一の疎水性ブロックと少なくとも一の親水性ブロックを有する少なくとも一の直鎖状のブロックコポリマーであって、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ウレタン単位を有するブロックコポリマー、及びシロキサン単位を有するブロックコポリマーを除くコポリマーと、少なくとも一のカチオン性又は両性ポリマーと、少なくとも一の非イオン性界面活性剤及び／又は少なくとも一の両性界面活性剤と組合せての少なくとも一のアニオン性界面活性剤とを含有せしめる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化粧品的に許容可能な水性又は水性／アルコール性媒体中に、

・少なくとも一の疎水性ブロックと少なくとも一の親水性ブロックを有する少なくとも一の直鎖状のブロックコポリマーであって、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ウレタン単位を含んでなるブロックコポリマー、及びシロキサン単位を含んでなるブロックコポリマーを除くブロックコポリマーと、

・少なくとも一のカチオン性又は両性ポリマーと、

・少なくとも一の非イオン性界面活性剤及び／又は少なくとも一の両性界面活性剤と組合せての少なくとも一のアニオン性界面活性剤と、

を含有してなる、ケラチン繊維等のケラチン物質の洗浄用組成物。

10

【請求項 2】

中和されていてもよい直鎖状のブロックコポリマーが、水性又は水性／アルコール性媒体中に溶解又は微細に分散せしめられている、請求項 1 に記載の洗浄用組成物。

【請求項 3】

中和されていてもよい直鎖状のブロックコポリマーが、水に可溶性である、請求項 2 に記載の洗浄用組成物。

【請求項 4】

直鎖状のブロックコポリマーの親水性ブロック又はブロック群が、アニオン性の水溶性モノマー、非イオン性の水溶性モノマー、カチオン性の水溶性モノマー又はこれらの混合物から選択される水溶性モノマーから形成される、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の洗浄用組成物。

20

【請求項 5】

アニオン性の水溶性モノマーが、エチレン性不飽和を有するカルボン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びビニルホスホン酸から選択される、請求項 4 に記載の洗浄用組成物。

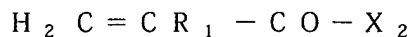
【請求項 6】

非イオン性の水溶性モノマーが、アクリルアミド、N-(C<sub>1</sub>-6 アルキル化)アクリルアミド又は N,N-ジ(C<sub>1</sub>-3 アルキル化)アクリルアミド、ポリエチレングリコールアクリラート、ポリエチレングリコールメタクリラート、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、4-9 の炭素原子を有する環状基を含む N-ビニルラクタム類、ビニルアルコール、エチレンオキシド、ヒドロキシエチルアクリラート、ヒドロキシプロピルアクリラート、ヒドロキシエチルメタクリラート及びヒドロキシプロピルメタクリラートから選択される、請求項 4 に記載の洗浄用組成物。

30

【請求項 7】

カチオン性の水溶性モノマーが、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、メチルビニルイミダゾリウムクロリド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、N-(C<sub>1</sub>-4 アルキル)-4-ビニルピリジニウムハライド、ビニルアミン又は次の式：



[上式中、

R<sub>1</sub> は水素原子又はメチル基を表し、

X<sub>2</sub> は、少なくとも一の第 1 級、第 2 級又は第 3 級アミン官能基又は少なくとも一の第 4 級窒素原子を担持する直鎖状又は分枝状の C<sub>1</sub>-6 炭化水素性基、又は式 NH R<sub>2</sub> 又は式 NR<sub>2</sub> R<sub>3</sub> 基を表し、ここで R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はそれぞれ互いに独立して、少なくとも一の第 1 級、第 2 級又は第 3 級アミン官能基又は少なくとも一の第 4 級窒素原子を担持する直鎖状又は分枝状の C<sub>1</sub>-6 炭化水素性基を表す]

のモノマーから選択される、請求項 4 に記載の洗浄用組成物。

【請求項 8】

50

疎水性ブロックが、過フッ化鎖を有するビニルモノマー、又はフッ化ビニルモノマー、プロピレン、エチレン、カプロラクトン、塩化ビニリデン、塩化ビニル、アクリロニトリル、RがC<sub>1</sub> - 6 アルキル基を表す式CH<sub>2</sub> = CH - O - Rのビニルエーテル、及び式CH<sub>2</sub> = CH - CH<sub>2</sub> - O - Rのアリルエーテル、酢酸ビニル、C<sub>1</sub> - 10 アルキル、C<sub>6</sub> - 10 アリール又はC<sub>7</sub> - 20 アラルキルのメタクリレート類、C<sub>1</sub> - 10 アルキル、C<sub>6</sub> - 10 アリール又はC<sub>7</sub> - 20 アラルキルのアクリレート類、クロロプレン、ジエン類のアルキル化誘導体、ジエン類、及びビニル芳香族モノマーから選択される水不溶性モノマーから形成される、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の洗浄用組成物。

【請求項9】

親水性ブロックが、請求項8に記載の一又は複数の水不溶性モノマーを25モル%まで、好ましくは10モル%まで、理想的には5モル%まで含有する、請求項1ないし8のいずれか1項に記載の洗浄用組成物。

【請求項10】

疎水性ブロックが、請求項4ないし7のいずれか1項に記載の一又は複数の水溶性モノマーを25モル%まで、好ましくは10モル%まで、理想的には5モル%まで含有する、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の洗浄用組成物。

【請求項11】

ブロックコポリマーが、洗浄用組成物の全重量に対して0.01～20%、好ましくは0.1～5%の範囲の濃度で存在している、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の洗浄用組成物。

【請求項12】

カチオン性又は両性ポリマーが、合成ポリマー又は多糖類を化学変性することにより得られるポリマーである、請求項1ないし11のいずれか1項に記載の洗浄用組成物。

【請求項13】

カチオン性ポリマーが、アミン官能基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド又はメタクリルアミドのホモポリマー又はコポリマー、アルキレン又はヒドロキシアルキレン単位を有し、ピペラジニル単位を有するポリマー、水溶性のポリアミノアミド類、ジアルキルジアリルアンモニウム又はアルキルジアリルアミンのシクロポリマー、二第4級アンモニウムポリマー、ポリ第4級アンモニウムポリマー、ビニルピロリドンとビニルイミダゾールの第4級ポリマー、ポリアミン類、架橋した又は架橋していないメタクリロイルオキシ(C<sub>1</sub> - 4)アルキルトリ(C<sub>1</sub> - 4)アルキルアンモニウム塩のポリマー、第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、カチオン性セルロース誘導体、カチオン性グアーガム及びカチオン性キトサン類から選択される、請求項12に記載の洗浄用組成物。

【請求項14】

両性ポリマーが、アクリル酸とジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、アクリルアミド及びアクリル酸のターポリマー、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、アクリルアミド及び2-アミドプロパンスルホン酸のターポリマー、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、アクリル酸メチル及びアクリル酸のターポリマー、第1級、第2級又は第3級アミン、アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウム基等のカチオン性基、及びカルボキシル、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート基等のアニオン性基の双方を担持するグアーガム、セルロースエーテルの両性誘導体及びカルボキシル基を有するキトサン類から選択される、請求項12に記載の洗浄用組成物。

【請求項15】

カチオン性又は両性ポリマーが皮膜形成ポリマーである、請求項1ないし14のいずれか1項に記載の洗浄用組成物。

【請求項16】

カチオン性又は両性ポリマーが、洗浄用組成物の全重量に対して、0.001重量%～20重量%、好ましくは0.01重量%～5重量%の範囲の濃度で存在している、請求項1

10

20

30

40

50

ないし 15 のいずれか 1 項に記載の洗浄用組成物。

【請求項 17】

アニオン性界面活性剤又は界面活性剤群が、アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類及びアルキルエーテルカルボキシレート類、及びそれらの混合物、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属、アンモニウム、アミン又はアミノアルコール塩の形態のものから選択される、請求項 1 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の洗浄用組成物。

【請求項 18】

アニオン性界面活性剤の濃度が、組成物の全重量に対して 3～35 重量%、好ましくは 5～25 重量%である、請求項 1 ないし 17 のいずれか 1 項に記載の洗浄用組成物。

【請求項 19】

非イオン性界面活性剤が、(C<sub>6</sub> - C<sub>24</sub> アルキル) ポリグリコシドである、請求項 1 ないし 18 のいずれか 1 項に記載の洗浄用組成物。

【請求項 20】

両性界面活性剤が、(C<sub>8</sub> - C<sub>20</sub> アルキル) ベタイン類、(C<sub>8</sub> - C<sub>20</sub> アルキル) アミド (C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub> アルキル) ベタイン類、アルキルアンホジアセタート類及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 ないし 19 のいずれか 1 項に記載の洗浄用組成物。

【請求項 21】

両性及び／又は非イオン性界面活性剤が、組成物の全重量に対して 0.5～30%、特に 1～20%である、請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の洗浄用組成物。

【請求項 22】

ケラチン物質、好ましくはケラチン繊維を洗浄するための、請求項 1 ないし 21 のいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも一の両親媒性ブロックコポリマーと少なくとも一のカチオン性又は両性ポリマーの組合せを含有する、毛髪の洗浄、コンディショニング及びスタイリングを意図した発泡及び洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

カチオン性ポリマーは、湿った毛髪のもつれをほぐれ易くし、乾燥した後の柔軟性を改善するために、シャンプーにこれまで最も幅広く使用されている化合物である。しかしながら、これらのポリマーのスタイリング力は凡庸で、毛髪にボリュームを付与することができなかった。

アニオン性の固定ポリマーとカチオン性のコンディショニングポリマーとの組合せにより、シャンプーのスタイリング特性（ボリューム及び形状保持性）は改善されるが、乾燥して荒れた感じになって、毛髪が好ましくない感触に変わってしまう。

スタイリングシャンプーにシリコーン類又はシリコーン類とカチオン性ポリマーの混合物を使用すると、毛髪のもつれはほぐれ易くなるが、このようなスタイリングシャンプーに望まれていない、過度のシルキー感が付与されてしまう。

【0003】

単独で、又はカチオン性ポリマーと組合せて使用されるシリコーンブロックを有するブロックコポリマーは、シャンプーのスタイリング力を改善し、もつれをほぐれ易くするが、やはり過度のシルキー感を付与するものであった。

場合によってはカチオン性の皮膜形成ポリマーと組合せてポリエステル又はポリエーテルブロックを有するポリウレタン類は、ロウ質で、しばしば粘着性の、感触の原因となっていた。

エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマーは、実質的に、毛髪に有益な効果を付与するものではなかった。

【0004】

10

20

30

40

50

#### 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本出願人は、驚くべきことに、シャンプー用の特定の基剤に、直鎖状の両親媒性ブロックコポリマーと組合せてカチオン性ポリマーを使用することで、処理された毛髪の好ましい手触り、滑らかさ及び光沢のある外観に有害な影響を与えることなく、同時に湿った状態の毛髪のもつれのほぐれ易さを改善し、乾燥した毛髪にボリュームを付与し、ヘアスタイルの成形及び形状保持を容易にすることが可能な製品を得ることができることを見出した。

#### 【0005】

従って、本発明の主題事項は、化粧品的に許容可能な水性又は水性／アルコール性媒体に、

・少なくとも一の疎水性ブロックと少なくとも一の親水性ブロックを有する少なくとも一の直鎖状のブロックコポリマーであって、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー、ウレタン単位を有するブロックコポリマー、及びシロキサン単位を有するブロックコポリマーを除くブロックコポリマー、

・少なくとも一のカチオン性又は両性ポリマー、及び

・少なくとも一の非イオン性界面活性剤及び／又は少なくとも一の両性界面活性剤と組合せての少なくとも一のアニオン性界面活性剤、

を含有せしめてなる、ケラチン物質、特にケラチン繊維を洗浄するための組成物にある。

本発明のさらなる主題事項は、ケラチン物質、特にケラチン繊維を洗浄するためのこのような組成物の使用にある。

#### 【0006】

本発明で使用可能な直鎖状のブロックコポリマーは、「両親媒性」コポリマー、すなわち疎水性ブロックと親水性ブロックの双方を有するコポリマーである。本発明において「疎水性ブロック」なる用語は、水不溶性のモノマーを少なくとも75モル％有するブロックを意味すると理解され、「親水性ブロック」なる用語は、水溶性モノマーを少なくとも75モル％有するブロックを意味すると理解される。

本発明において「水溶性」モノマーとは、中和されていてもよく、25℃の温度の水に0.5重量％の濃度で入れた場合に、肉眼で均質で透明な溶液、すなわち1cm厚のサンプルを通過する500nmでの光透過率が少なくとも70％、好ましくは少なくとも80％の溶液を得ることのできるモノマーである。

#### 【0007】

本発明で使用されるブロックコポリマーの親水性ブロック又はブロック群を形成する水溶性モノマーは、アニオン性、非イオン性又はカチオン性であってよく、単独もしくは2又はそれ以上の異なるモノマーを含有する混合物の形態で 사용할ことができる。

アニオン性の水溶性モノマーの例としては、エチレン性不飽和を有するカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸及びマレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びビニルホスホン酸を挙げることができる。

非イオン性の水溶性モノマーには、とりわけアクリルアミド、N-(C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキル化)アクリルアミド又はN,N-ジ(C<sub>1</sub>-<sub>3</sub>アルキル化)アクリルアミド、ポリエチレングリコールアクリラート、ポリエチレングリコールメタクリラート、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、4~9の炭素原子を有する環状基を含むN-ビニルラクタム類、ビニルアルコール（酢酸ビニルの形態で共重合され、ついで加水分解されたもの）、エチレンオキシド、ヒドロキシエチルアクリラート、ヒドロキシプロピルアクリラート、ヒドロキシエチルメタクリラート及びヒドロキシプロピルメタクリラートが含まれる。

#### 【0008】

最後に、カチオン性の水溶性モノマーには、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロリド、メチルビニルイミダゾリウムクロリド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、N-(C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキル)-4-ビニルピリジニウム

10

20

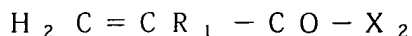
30

40

50



ハライド、例えばN-メチル-4-ビニルピリジニウムヨード、ビニルアミン又は次の式：



〔上式中、

$\text{R}_1$  は水素原子又はメチル基を表し、

$\text{X}_2$  は、少なくとも一の第1級、第2級又は第3級アミン官能基又は少なくとも一の第4級窒素原子を担持する直鎖状又は分枝状の $\text{C}_{1-6}$ 炭化水素性基(hydrocarbonaceous group)、又は式 $\text{NHR}_2$ 又は式 $\text{NR}_2\text{R}_3$ 基を表し、ここで $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ互いに独立して、少なくとも一の第1級、第2級又は第3級アミン官能基又は少なくとも一の第4級窒素原子を担持する直鎖状又は分枝状の $\text{C}_{1-6}$ 炭化水素性基を表す]

のモノマーが含まれる。

#### 【0009】

ブロックコポリマーの疎水性ブロック又はブロック群を形成する水不溶性モノマーは、好ましくはフルオロアルキルアクリレート及びメタクリレート又は $\alpha$ -フルオロアクリル酸アルキル等の過フッ化鎖を有するビニルモノマー、又はフッ化ビニルモノマー、プロピレン、エチレン、カプロラクトン、塩化ビニリデン、塩化ビニル、アクリロニトリル、 $\text{R}$ が $\text{C}_{1-6}$ アルキル基を表す式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ のビニルエーテル、及び式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ のアリルエーテル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸メチル、エチル、 $n$ -ブチル、2-エチルヘキシル、tert-ブチル、イソボルニル、フェニル又はベンジル等の $\text{C}_{1-10}$ アルキル、 $\text{C}_{6-10}$ アリール又は $\text{C}_{7-20}$ アラルキルのメタクリレート類及び $\text{C}_{1-10}$ アルキル、 $\text{C}_{6-10}$ アリール又は $\text{C}_{7-20}$ アラルキルのアクリレート類、クロロプレン、ジメチルブタジエン及びイソプレン等のジエン類のアルキル化誘導体、及び1, 3-ヘキサジエン及びブタジエン等のジエン類、4-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン及びビニルトルエン等のスチレン及びそのアルキル化誘導体等のビニル芳香族(vinylaromatic)モノマーから選択される。

#### 【0010】

ブロックコポリマーの疎水性及び親水性ブロックの定義に関して上述したように、水不溶性モノマー及び水溶性モノマーは、それぞれ疎水性及び親水性ブロックの少なくとも75モル%である。換言すれば、各疎水性ブロックは、一又は複数の水溶性モノマーを25モル%まで含有することができる。この割合は、好ましくは最も多くて10モル%に等しく、理想的には5モル%以下である。

同様に、各親水性ブロックは、一又は複数の水不溶性モノマーを25モル%まで、好ましくは10モル%まで、理想的には5モル%まで含有することができる。

もちろん、使用される直鎖状のブロックコポリマーには、親水性ブロックと疎水性ブロックが、それぞれ水溶性モノマー及び水不溶性モノマーから専らなるものも含まれる。これらのブロックは、ホモポリマーブロック、又は2又は2を超える同じタイプの異なるモノマーを含むコポリマーブロックであってよい。

#### 【0011】

疎水性又は親水性、もしくはコポリマー又はホモポリマーのいずれであっても、各ブロックの数平均分子量は、好ましくは500~100000、特に500~50000であり、1.01~3.0、好ましくは1.1~2.5の多分散指数( $M_w/M_n$ )を有する。本発明で使用する直鎖状の両親媒性ブロックコポリマーは、

- ・式ABのジブロックコポリマー、
- ・式ABA又はBABのトリブロックコポリマー、及び
- ・交互に配された少なくとも2つの親水性ブロックと少なくとも2つの疎水性ブロックを有する多ブロックコポリマーであって、ここでそれぞれのAは親水性ブロックを表し、それぞれのBは疎水性ブロックを表し、同じポリマーにおいてブロックAは同一又は異なったものとすることができ、同じポリマーにおいてブロックBは同一又は異なったものとするのであつてよい。

10

20

30

40

50

特にジブロックコポリマー、及び中心に親水性ブロックと側方に2つの疎水性ブロックを有するトリブロックコポリマーが好ましい。

#### 【0012】

本発明のシャンプーは、溶解又は微細に分散した状態で両親媒性ブロックコポリマーを含有することが好ましく、換言すればこれらのポリマーは、化粧品的に許容可能な媒体に可溶性であるか又は微細に分散可能であることが好ましい。

付与された媒体に「可溶性」又は「微細に分散可能」という用語は、本出願においては、中和されていてもよく、25℃の温度でこのような媒体中に0.1重量%の濃度で入れた場合に、肉眼で均質で透明又は半透明な溶液又は懸濁液、すなわち1cm厚のサンプルを通過する500nmに等しい波長での光透過率が少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%である溶液又は懸濁液を得ることのできるポリマーを意味すると理解される。

#### 【0013】

直鎖状のブロックコポリマーは、好ましくは水溶性のコポリマー、場合によっては中和された形態のものである。

本発明のシャンプーにおける直鎖状のブロックコポリマーの濃度は、洗浄用組成物の全重量に対して、好ましくは0.01~20%、特に0.1~5%である。

#### 【0014】

本発明のブロックポリマーは、ブロックポリマーを製造するために従来から使用されている合成法により調製することができる。例えばアニオン性又はカチオン性重合、及び制御ラジカル重合[「ポリマー合成の新方法(New Method of Polymer Synthesis)」, ブラック・アカデミック・アンド・プロフェッショナル(Blackie Academic & Professional), ロンドン, 1995, 第2巻, 1頁, 又はTrends Polym. Sci., 4, 183頁(1996), C. J. Hawkerを参照]を挙げることができ、制御ラジカル重合は異なるプロセス、例えば原子移動ラジカル重合(ATRP)(JACS, 117, 5614頁(1995), Matyjaszewskiら)、又は例えば窒素酸化物のようなラジカルの方法(Georgesら, Macromolecules, 1993, 26, 2987)に従い実施することができる。これらの方法を使用して、本発明のポリマーの2種類のブロックの一方のみを製造し、他方のブロックを使用した開始剤を介して最終ポリマーに導入するか、又は親水性及び疎水性ブロックの間のカップリング反応によって導入してもよい。

上述した両親媒性ブロックコポリマーと組合せて、本発明で使用されるカチオン性又は両性ポリマーは、合成ポリマー又は多糖類を化学変性(化学修飾)することにより得られるポリマーであってもよい。

#### 【0015】

カチオン性ポリマーは、例えば欧州特許出願第0337354号、仏国特許出願第2270846号、仏国特許出願第2383660号、仏国特許出願第2598611号、仏国特許出願第2470596号及び仏国特許出願第2519863号に開示されているものから選択される。

好ましいカチオン性ポリマーは、巨大分子主鎖等の一部を形成するか、又は該主鎖に直接結合される側方基により担持され得る、第1級、第2級、第3級及び/又は第4級アミン基を有する単位を含むものから選択される。

#### 【0016】

カチオン性ポリマーとしては、ポリ第4級アミン、ポリ第4級アミノアミド及びポリ第4級アンモニウム型のポリマーを特に挙げることができる。これらは公知の生成物である。本発明の組成物で使用可能なポリ第4級アミン、ポリ第4級アミノアミド及びポリ第4級アンモニウム型のポリマーは、仏国特許第2505348号及び仏国特許第2542997号に開示されているものである。

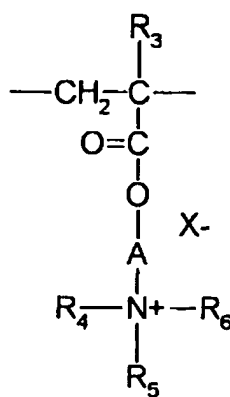
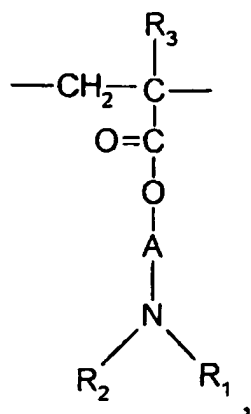
#### 【0017】

合成のカチオン性ポリマーとしては、特に以下のファミリーのものを挙げることができる

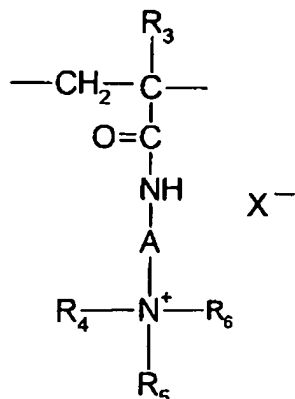
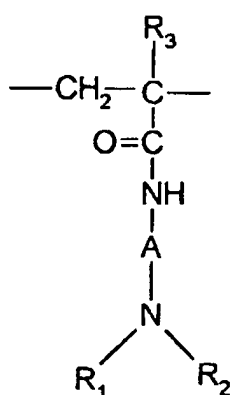
:

(1) 次の式:

【化1】



10



20

[上式中:

$R_3$  は同一又は異なっており、水素原子又は  $CH_3$  基を示し、

A は同一又は異なっており、直鎖状又は分枝状で、1~6の炭素原子、好ましくは2又は3の炭素原子を有するアルキル基、又は1~4の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を示し;

30

$R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は同一又は異なっており、1~18の炭素原子を有するアルキル基又はベンジル基、好ましくは1~6の炭素原子を有するアルキル基を示し;

$R_1$  及び  $R_2$  は同一又は異なっており、水素原子又は1~6の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はエチル基を表し;

$X^-$  は無機又は有機酸から誘導されたアニオン、例えば硫酸メチルアニオン又はハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物を示す]

の単位を有し、アミン官能基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド又はメタクリルアミドのホモポリマー又はコポリマー。

【0018】

ファミリー(1)のコポリマーは、さらに、ビニルエステル、又はビニルカプロラクタム、又はビニルピロリドン等のビニルラクタム類、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステルから誘導された基、低級  $C_{1-4}$  アルキルが窒素上に置換されたアクリルアミド及びメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドのファミリーから選択されるモノマーから誘導される一又は複数の単位をさらに含んでもよい。

40

しかして、ファミリー(1)のこれらのコポリマーとしては、特に:

— 硫酸ジメチル又はジメチルハライドで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドのコポリマー、例えばハーキュレス社(Hercules)からヘルコフロック(Hercofloc)(登録商標)の名称で販売されているもの、

50

ー チバ・ガイギー社 (C i b a G e i g y) からビナクアット (B i n a q u a t) (登録商標) P 1 0 0 の名称で販売され、例えば欧州特許出願公開第 0 8 0 9 7 6 号に開示されている、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマー、

ー ハーキュレス社からレテン (R e t e n) (登録商標) の名称で販売されている、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルスルファートとアクリルアミドのコポリマー、

ー 第 4 級化された又は第 4 級化されていないビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリラート又はメタクリラートのコポリマー、例えば I S P 社からガフクアット (G a f q u a t) (登録商標) の名称で販売されている製品、例えばガフクアット (登録商標) 7 3 4 又はガフクアット (登録商標) 7 5 5、又はコポリマー 8 4 5、9 5 8 及び 9 3 7 と命名された製品 (これらのポリマーは、仏国特許第 2 0 7 7 1 4 3 号及び仏国特許第 2 3 9 3 5 7 3 号に詳細が開示されている)、

ー ジメチルアミノエチルメタクリラート/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンのターポリマー、例えば I S P 社からガフィックス (G a f f i x) (登録商標) V C 7 1 3 の名称で販売されている製品、

ー 特に I S P 社からスタイリーズ (S t y l e z e) (登録商標) C C 1 0 の名称で販売されているビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピルジメチルアミンのコポリマー、及び

ー ビニルピロリドン/第 4 級化されたジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー、例えば I S P 社からガフクアット (登録商標) H S 1 0 0 の名称で販売されている製品、

を挙げることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

( 2 ) 酸素、硫黄又は窒素原子、もしくは芳香環又は複素環が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝状鎖のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基とピペラジニル単位からなるポリマー、並びにこれらのポリマーが酸化及び/又は第 4 級化した生成物。このようなポリマーは、特に、仏国特許第 2 1 6 2 0 2 5 号及び仏国特許第 2 2 8 0 3 6 1 号に開示されている。

( 3 ) 特に、酸性化合物とポリアミンとの重縮合により調製された水溶性のポリアミノアミド類。これらのポリアミノアミド類は、エピハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和の二無水物、ビス不飽和誘導体、ビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン又はアルキルビスハライド、もしくはビスハロヒドリン、ビスアゼチジニウム、ビスハロアシルジアミン、アルキルビスハライド、エピハロヒドリン、ジエポキシド又はビス不飽和誘導体と反応性である二官能化合物との反応の結果生じたオリゴマーで架橋されていてもよく、架橋剤は、ポリアミノアミドのアミン基当たり 0 . 0 2 5 ~ 0 . 3 5 モルの範囲の割合で使用される。これらのポリアミノアミド類はアルキル化されるか、それらが一又は複数の第 3 級アミン官能基を含む場合には第 4 級化されてもよい。このようなポリマーは、特に仏国特許第 2 2 5 2 8 4 0 号及び仏国特許第 2 3 6 8 5 0 8 号に開示されている。

#### 【 0 0 2 0 】

( 4 ) ポリカルボン酸とポリアルキレンポリアミンを縮合させ、続いて二官能剤でアルキル化して得られるポリアミノアミド誘導体。例えば、アルキル基が 1 ~ 4 の炭素原子を有し、好ましくはメチル、エチル又はプロピル基を示し、アルキレン基が 1 ~ 4 の炭素原子を有し、好ましくはエチレン基を示す、アジピン酸/ジアルキルアミノヒドロキシアルキル/ジアルキレントリアミンのポリマーを挙げることができる。このようなポリマーは、特に仏国特許第 1 5 8 3 3 6 3 号に開示されている。

これらの誘導体として、特にサンド社 ( S a n d o z ) からカルタレチン ( C a r t a r e t i n e ) (登録商標) F、F 4 又は F 8 の名称で販売されている、アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル/ジエチレントリアミンのポリマーを挙げることができる

10

20

30

40

50

。

【0021】

(5) 3～8の炭素原子を有する、飽和した脂肪族のジカルボン酸、及びジグリコール酸から選択されるジカルボン酸と、少なくとも一の第2級アミン基と2つの第1級アミン基を有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリマーで、ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は、0.8:1～1.4:1であるもの。ついでこの反応の結果得られたポリアミノアミドを、ポリアミノアミドの第2級アミンに対して、0.5:1～1.8:1のモル比のエピクロロヒドリンと反応させる。このようなポリマーは、特に、米国特許第3227615号及び米国特許第2961347号に開示されている。

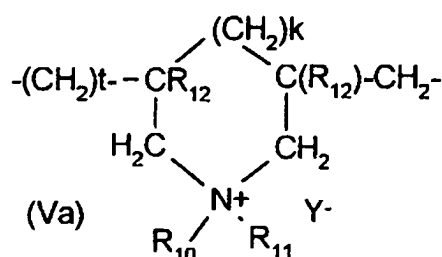
10

この種のポリマーは、特に、アジピン酸／エポキシプロピル／ジエチレントリアミンのコポリマーの場合は、ハーキュレス社からデルセット (D e l s e t t e) (登録商標) 101又はPD170の名称で、もしくはハーキュレス・インクからヘルコセット (H e r c o s e t t) (登録商標) 57の名称で販売されている。

【0022】

(6) ジアルキルジアリルアンモニウム又はアルキルジアリルアミンのシクロポリマー、例えば、次の式 (V a) 又は (V b) :

【化2】



20

[上式中、

k及びtは0又は1であり、k+tの合計は1であり；

R<sub>12</sub>は水素原子又はメチル基を示し；

R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は互いに独立して、1～6の炭素原子を有するアルキル基、C<sub>1-5</sub>ヒドロキシアルキル基、又は低級C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アミドアルキル基を示すか、又はR<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>はそれらが結合している窒素原子と共同して、複素環基、例えばピペリジル又はモルホリニルを示し得るもので；

30

Y<sup>-</sup>はアニオン、例えば臭化物、塩化物、アセタート、ボラート、シトラート、タートラート、ビスルファート、二亜硫酸塩、スルファート又はホスファートである]

に相当する単位を鎖の主な構成要素として含有するホモポリマー又はコポリマー。

これらのポリマーは、特に、仏国特許第2080759号及び追加特許証第2190406号に開示されている。

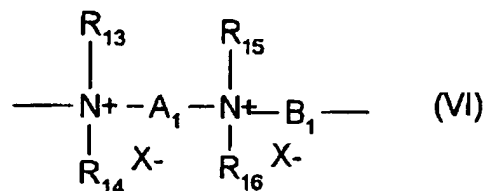
上述したポリマーとしては、特にナルコ社 (N a l c o) からメルクアット (M e r q u a t) (登録商標) 100の名称で販売されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー (及びその低重量平均分子量のホモログ)、及びメルクアット (登録商標) 550の名称で販売されているジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げることができる。

40

【0023】

(7) 次の式 (V I) :

【化3】



{上式中：

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  及び  $R_{16}$  は同一又は異なっており、1～20の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族基、もしくは低級ヒドロキシアルキル脂肪族基を示すか、又は  $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  及び  $R_{16}$  は共同して又は別々に、それらが結合する窒素原子とともに、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有していてもよい複素環を形成するか、又は  $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  及び  $R_{16}$  は、 $R_{17}$  がアルキレン基で、Dが第4級アンモニウム基である、 $-\text{CO}-\text{NH}-R_{17}-D$  又は  $-\text{CO}-O-R_{17}-D$  基、又はアミド、アシル、エステル、ニトリルで置換される直鎖状又は分枝状の  $C_{1-6}$  アルキル基を示し；

$A_1$  及び  $B_1$  は、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子、又は一又は複数の芳香環が主鎖に挿入又は連結して含有されていてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2～20の炭素原子を有するポリメチレン基を表し、

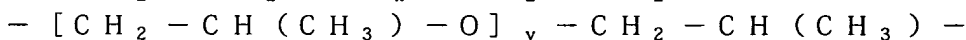
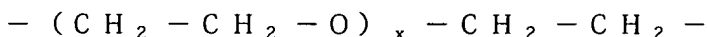
$X^-$  は、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンを示し；

$A_1$ 、 $R_{13}$  及び  $R_{15}$  は、それらが結合する2つの窒素原子とともにピペラジン環を形成可能で；さらに  $A_1$  が直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基を示す場合は、 $B_1$  はまた  $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$  基を示すことができ、

ここでDは：

a) 式： $-O-Z-O-$ のグリコール残基

[上式中、Zは、直鎖状又は分枝状の炭化水素性 (hydrocarbonaceous) 基、又は次の式：



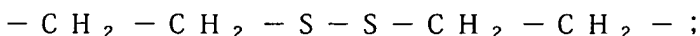
(上式中、x及びyは、定まった一つの重合度を表す1～4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1～4の任意の数を示す)

の一つに相当する基を示す]；

b) ビス第2級ジアミン残基、例えばピペラジン誘導體；

c) 式： $-\text{NH}-Y-\text{NH}-$ のビス第1級ジアミン残基

[上式中、Yは、次の式：



で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素性基を示す]；

d) 式： $-\text{NH}-CO-\text{NH}-$ のウレイレン基；

を示す}

に相当する繰り返し単位を含有する二第4級アンモニウムポリマー。

好ましくは、 $X^-$  はアニオン、例えば塩化物又は臭化物である。

これらのポリマーは、一般的に1000～100000の数平均分子量を有する。

【0024】

この種のポリマーは、特に、仏国特許第2320330号、仏国特許第2270846号、仏国特許第2316271号、仏国特許第2336434号及び仏国特許第2413907号、及び米国特許第2273780号、米国特許第2375853号、米国特許第2388614号、米国特許第2454547号、米国特許第3206462号、米国特許第2261002号、米国特許第2271378号、米国特許第3874870号、米国

10

20

30

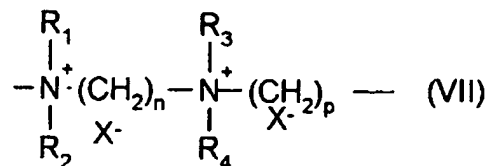
40

50

特許第 4 0 0 1 4 3 2 号、米国特許第 3 9 2 9 9 9 0 号、米国特許第 3 9 6 6 9 0 4 号、  
米国特許第 4 0 0 5 1 9 3 号、米国特許第 4 0 2 5 6 1 7 号、米国特許第 4 0 2 5 6 2 7  
号、米国特許第 4 0 2 5 6 5 3 号、米国特許第 4 0 2 6 9 4 5 号及び米国特許第 4 0 2 7  
0 2 0 号に開示されている。

特に次の式 (V I I) :

【化 4】



10

[上式中、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は同一又は異なっており、約 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基を示し、 $n$  及び  $p$  は約 2 ~ 2 0 の範囲の整数であり、 $\text{X}^-$  は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである]

に相当する繰り返し単位からなるポリマーを使用することができる。

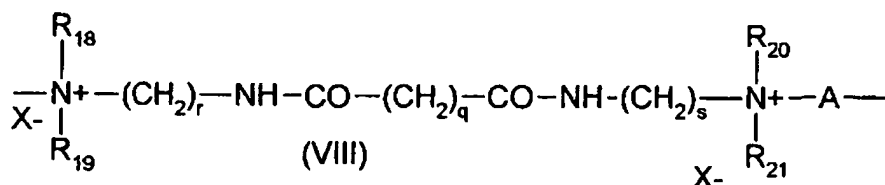
特に好ましい式 (V I I) の化合物は、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  がメチル基を表し、 $n = 3$ 、 $p = 6$  及び  $\text{X} = \text{Cl}$  で、ヘキサジメトリン (methrine) クロリドと命名されている (C T F A) ものである。

【0 0 2 5】

20

(8) 次の式 (V I I I) :

【化 5】



[上式中:

30

$\text{R}_{18}$ 、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$  及び  $\text{R}_{21}$  は同一又は異なっており、水素原子、又はメチル、エチル、プロピル、 $\beta$ -ヒドロキシエチル、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル又は  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$  基を表し、 $p$  は 0 に等しいか、又は 1 ~ 6 の整数であり、但し、 $\text{R}_{18}$ 、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$  及び  $\text{R}_{21}$  は同時には水素原子を示さず、

$r$  及び  $s$  は同一又は異なっており、1 ~ 6 の整数であり、

$q$  は 0、又は 1 ~ 3 4 の整数であり、

$\text{X}^-$  はハロゲン化物等のアニオンを示し、

$\text{A}$  は二ハロゲン化物 (ジハライド) からの基、あるいは好ましくは  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  を示す]

の単位からなるポリ第 4 級アンモニウムポリマー。

40

このような化合物は、特に欧州特許出願公開第 1 2 2 3 2 4 号に開示されている。

このような製品としては、例えば、ミラノール社 (Miranol) から販売されているミラポール (Mirapol) (登録商標) A 1 5、ミラポール (登録商標) A D 1、ミラポール (登録商標) A Z 1 及びミラポール (登録商標) 1 7 5 を挙げるができる。

【0 0 2 6】

(9) ビニルピロリドンとビニルイミダゾールの第 4 級ポリマー、例えば、B A S F 社からルビクアット (Luviquat) (登録商標) F C 9 0 5、F C 5 5 0 及び F C 3 7 0 の名称で販売されている製品。特にビニルピロリドンとメチルビニルイミダゾリムクロリドのコポリマーを挙げることができる。

(10) ポリアミン類、例えば C T F A 辞書でポリエチレングリコール (1 5) 獣脂ポリ

50

アミンの名で参照されるヘンケル社 (H e n k e l) から販売されているポリクアート (P o l y q u a r t) (登録商標) H。

【0027】

(11) 架橋した又は架橋していないメタクリロイルオキシ ( $C_1 - 4$ ) アルキルトリ ( $C_1 - 4$ ) アルキルアンモニウム塩のポリマー、例えば、塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルが単独重合し、又は塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドとが共重合し、単独重合又は共重合に続いて、オレフィン性不飽和を有する化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得られるポリマー。特に、鉱物性油に50重量%の、架橋したアクリルアミド/メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドのコポリマー (重量比 20/80) を含有せしめてなる分散液の形態で該コポリマーを使用することもできる。この分散液は、チバ社 (C i b a) からサルケア (S a l c a r e) (登録商標) S C 9 2 の名称で販売されている。また、鉱物性油又は液状エステルに、約50重量%のメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したホモポリマーを含有せしめてなるものを使用することもできる。これらの分散液は、チバ社からサルケア (登録商標) S C 9 5 及びサルケア (登録商標) S C 9 6 の名称で販売されている。

【0028】

カチオン性の多糖類ポリマーには、例えば次のファミリーが含まれる：

(1) 仏国特許第1492597号に開示されている、第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、特にアルメルコール社 (A l m e r c h o l) から「J R」 (J R 4 0 0、J R 1 2 5、J R 3 0 M) 又は「L R」 (L R 4 0 0、L R 3 0 M) の名称で販売されているポリマー。また、これらのポリマーは、トリメチルアンモニウム基で置換されたエポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの第4級アンモニウムとして、C T F A 辞典に定義されている。

(2) カチオン性セルロース誘導体、例えば、水溶性の第4級アンモニウムモノマーがグラフトしたセルロース誘導体又はセルロースのコポリマーで、特に米国特許第4131576号に開示されているもの、例えば、特に、メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウムの塩がグラフトした、ヒドロキシメチルー、ヒドロキシエチルー又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアルキルセルロース。

この定義に相当する市販品としては、特に、ナショナル・スターチ社 (N a t i o n a l S t a r c h) からセルクアット (C e l q u a t) H 1 0 0 及びセルクアット (登録商標) L 2 0 0 の名称で販売されている製品がある。

【0029】

(3) 特に、米国特許第3589578号及び米国特許第4031307号に開示されているカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を有するカチオン性グアーガム。例えば、2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、例えば塩化物で変性したグアーガムが使用される。

このような製品は、特に、メイホール社 (M e y h a l l) から、ジャガー (J a g u a r) (登録商標) C 1 3 S、ジャガー (登録商標) C 1 5、ジャガー (登録商標) C 1 7 又はジャガー (登録商標) C 1 6 2 の商品名で販売されている。

(4) キトサン類及びその塩、例えばキトサンの酢酸塩、乳酸塩、グルタミン酸塩、グルコン酸塩又はピロリドンカルボン酸塩。

これらの化合物として、アバー・テクノロジー社 (A b e r T e c h n o l o g i e s) からキタン・ブルート・スタンダード (K y t a n B r u t S t a n d a r d) の名称で販売されている、90.5重量%の脱アセチル化度を有するキトサン、及びアメルコール社 (A m e r c h o l) からキタマー (K y t a m e r) (登録商標) P C なる名称で販売されているキトサンピロリドンカルボキシラートを挙げるができる。

【0030】

合成の両性ポリマーには特に次のもの：

10

20

30

40

50



(1) 例えば、ナルコ社からメルクアット（登録商標）280及びメルクアット（登録商標）295の名称で販売されている、アクリル酸とジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー；

(2) 例えば、ナルコ社からメルクアット（登録商標）プラス3330の名称で販売されている、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、アクリルアミド及びアクリル酸のターポリマー；

(3) 例えば、ヘキスト社（Hoechst）からボゼクアット（Bozequat）（登録商標）4000の名称で販売されている、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、アクリルアミド及び2-アミドプロパンスルホン酸のターポリマー、及び

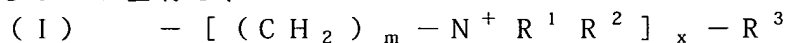
(4) 例えば、ナルコ社からメルクアット（登録商標）2001の名称で販売されている、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、アクリル酸メチル及びアクリル酸のターポリマー、が含まれる。

#### 【0031】

ポリ多糖類から誘導される両性ポリマーには、次のファミリーが含まれる：

(1) 欧州特許出願第0943627号に開示されているプロセスに従い調製される、カチオン性基、例えば第1級、第2級又は第3級アミン、アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウム基、及びアニオン性基、例えばカルボキシル、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート基の双方を担持するグアーガム；

(2) グルコース単位当たり平均で、次の式（I）のアミン又はアンモニウム官能基を含む基を少なくとも0.1基と、次の式（II）のカルボキシル官能基を含む基を少なくとも0.1基有し、

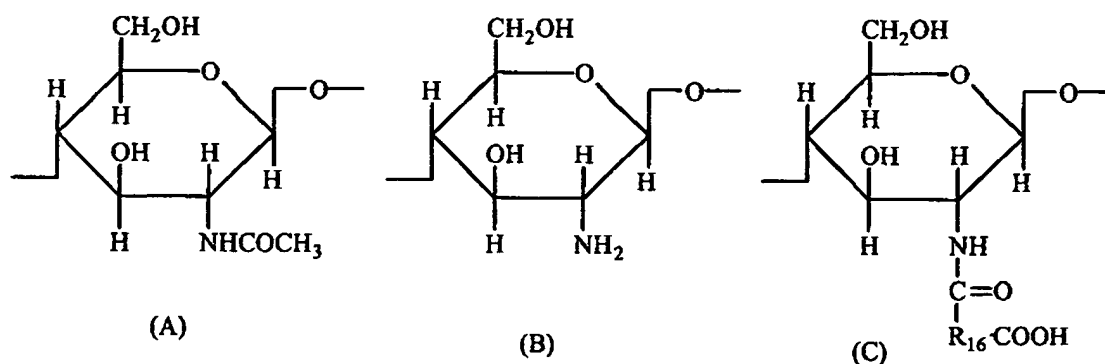


[上式中、 $m=2-4$ 、 $n=1-3$ 、 $x=0-3$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ $C_1-4$ アルキル基を表し、 $R^3$ は $-(CH_2)_m - NR^1 R^2$ 又は $-(CH_2)_m - N^+ R^1 R^2 R^4$ 基を表し、 $R^4$ は $C_1-4$ アルキル基又は $-C_n H_{2n} - COO^-$ 基を表す]

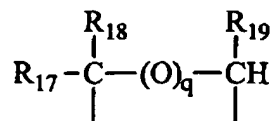
国際公開第90/03779号に開示されているセルロースエーテルの両性誘導体；

(3) 次の式に相当する単位を含むキトサンから誘導されるポリマー：

#### 【化6】



ここで単位（A）は0～30％の割合で、単位（B）は5～50％の割合で、そして単位（C）は30～90％の割合で存在し、この単位（C）において $R_{16}$ は次の式：



[上式中、

もし  $q = 0$  なら、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及び  $R_{19}$  は同一又は異なっており、それぞれが、水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、又は、場合によっては一又は複数の窒素原子が挿入され、及び／又は、場合によっては一又は複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン基で置換されたモノアルキルアミノ残基又はジアルキルアミノ残基、アルキル基がアミノ残基を担持するアルキルチオ残基を表し、そしてこの場合には、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及び  $R_{19}$  基の少なくとも一は水素原子であり；もしくは  $q = 1$  ならば、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及び  $R_{19}$  はそれぞれ水素原子、並びに塩基又は酸を共にこれらの化合物により形成される塩を表す]

の基を表すと理解される；

(4) キトサンの N-カルボキシル化によって得られるポリマー、例えばジャン・デッカー社 (Jan Dekker) からエバルサン (Evalsan) (登録商標) の名称で販売されている N-カルボキシメチルキトサン又は N-カルボキシブチルキトサン。

#### 【0032】

本発明のカチオン性又は両性ポリマーは、好ましくは皮膜形成ポリマーである。

カチオン性又は両性ポリマーは、組成物の全重量に対して、一般的には 0.001 重量% ~ 20 重量%、好ましくは 0.01 重量% ~ 5 重量% の範囲の濃度で、本発明のシャンプーに存在している。

上述した本発明に必須の 2 種類のポリマーの組合せ (ブロックコポリマー + カチオン性又は両性ポリマー) は、少なくとも一のアニオン性界面活性剤と少なくとも一の非イオン性界面活性剤及び／又は少なくとも一の両性界面活性剤の組合せを含むシャンプー用の特定の基剤に見出される。

#### 【0033】

本発明の洗浄用組成物に使用可能なアニオン性、非イオン性及び両性の界面活性剤は公知であり、化粧品分野で一般的に使用されている。

本発明で使用可能なアニオン性界面活性剤としては、特に次の種類：アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、アルキルアリアルポリエーテルスルファート類、モノグリセリドスルファート類、アルキルスルホナート類、アルキルアミドスルホナート類、アルキルアリアルスルホナート類、 $\alpha$ -オレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類、アルキルスルホスクシナート類、アルキルエーテルスルホスクシナート類、アルキルアミドスルホスクシナート類、アルキルスルホアセタート類、アシルサルコシナート類及びアシルグルタマート類で、これら全ての化合物のアルキル及びアシル基が 6 ~ 24 の炭素原子を有し、アリアル基が、好ましくはフェニル又はベンジル基を示すもの、の塩、特にアルカリ金属塩、例えばナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩又はアルカリ土類金属塩、例えばマグネシウム塩を挙げることができる。

また、ポリグリコシドジカルボン酸の  $C_{6-24}$  アルキルモノエステル、例えばグルコシドクエン酸アルキル、ポリグリコシド酒石酸アルキル及びポリグリコシドスルホコハク酸アルキル、アルキル-スルホスクシナマート、アシルイセチオナート及び N-アシルタウラートで、これら全ての化合物のアルキル又はアシル基が 12 ~ 20 の炭素原子を有しているものを使用してもよい。

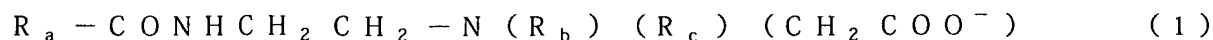
本発明の組成物に使用可能な他のアニオン性界面活性剤の群は、アシル基が 8 ~ 20 の炭素原子を有するアシルラクチラート類である。

さらに、アルキル-D-ガラクトシドウロン酸及びそれらの塩、及びポリオキシアルキレン化 ( $C_{6-24}$ ) アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化 ( $C_{6-24}$ ) アルキル ( $C_{6-24}$ ) アリアルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化 ( $C_{6-24}$ ) アルキルアミドエーテルカルボン酸及びそれらの塩、特に 2 ~ 50 のエチレンオキシド単位を含有するもの、及びそれらの混合物を挙げることができる。

アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類及びアルキルエーテルカルボキシラート類、及びそれらの混合物、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属、アンモニウム、アミン又はアミノアルコール塩の形態のものが好ましく使用される。

# 【0034】

本発明で使用可能な両性界面活性剤は、特に、脂肪族基が8～22の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の鎖であり、カルボキシラート、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート基等の少なくとも一のアニオン性基を有する、脂肪族の第2級又は第3級アミンの誘導体であってよい。特に(C<sub>8</sub> - 20)アルキルベタイン類、スルホベタイン類、(C<sub>8</sub> - 20)アルキルアミド(C<sub>6</sub> - 8)アルキルベタイン類又は(C<sub>8</sub> - 20)アルキルアミド(C<sub>6</sub> - 8)アルキルスルホベタイン類を挙げることができる。アミン誘導体としては、それぞれ次の構造(1)及び(2)：

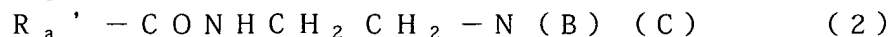


[上式中：

R<sub>a</sub>は、加水分解されたヤシ油中に存在する酸R<sub>a</sub> - COOHから誘導されるアルキル基、又はヘプチル、ノニル又はウンデシル基を示し、

R<sub>b</sub>はβ-ヒドロキシエチル基を示し、

R<sub>c</sub>はカルボキシメチル基を示す]；及び



[上式中：

Bは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX'を示し、

Cはz = 1又は2である-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y'を示し、

X'は、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH基又は水素原子を示し、

Y'は、-COOH又は-CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H基を示し、

R<sub>a</sub>'は、加水分解されたアマニ油又はヤシ油中に存在する酸R<sub>a</sub>' - COOHのアルキル基、アルキル基、特にC<sub>17</sub>アルキル基及びそのイソ形、不飽和のC<sub>17</sub>基を示す]；を有し、アンホカルボキシグリシナート及びアンホカルボキシプロピオナートの名称で、CTFA辞書、第3版、1982に分類され、米国特許第2528378号及び米国特許第2781354号に開示され、ミラノール(登録商標)の名称で販売されている製品を挙げることができる。

# 【0035】

これらの化合物は、ココアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium cocoamphodiacetate)、ラウロアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium lauroamphodiacetate)、カプリルアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium caprylamphodiacetate)、カプリロアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium capryloamphodiacetate)、ココアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium cocoamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium lauroamphodipropionate)、カプリルアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium caprylamphodipropionate)、カプリロアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium capryloamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸及びココアンホ二プロピオン酸の名称で、CTFA辞典、第5版、1993に分類されている。

例えば、ローディア社(Rhodia)からミラノール(登録商標)C2M濃縮物の商品名で販売されている、ココアンホジアセタートを挙げることができる。

両性界面活性剤として好ましくは、(C<sub>8</sub> - 20アルキル)ベタイン類、(C<sub>8</sub> - 20アルキル)アミド(C<sub>6</sub> - 8アルキル)ベタイン類、アルキルアンホジアセタート及びそれらの混合物が使用される。

# 【0036】

本発明の組成物に使用可能な非イオン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物[これに関して、特に、ブラッキー・アンド・サン社(グラスゴー及びロンドン)から出版されているエム・アール・ポーター(M. R. Porter)の「界面活性剤ハンドブック(Handbook of Surfactants)」、1991、116-178頁を参照]である。それらは、特に、ポリエトキシ化、ポリプロポキシ化又はポ

リグリセロール化された、例えば 8～18 の炭素原子を有する脂肪鎖を有する脂肪酸、(C<sub>1-20</sub>) アルキルフェノール類、α-ジオール類又はアルコール類から選択され、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数を特に 2～50 の範囲、グリセロール基の数を特に 2～30 の範囲とすることができる。

また、脂肪アルコールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの縮合物；好ましくは 2～30 モルのエチレンオキシド単位を有するポリエトキシ化脂肪アミド類、平均 1～5、特に 1.5～4 のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪アミド類、2～30 モルのエチレンオキシド単位を有するエトキシ化されたソルビタンの脂肪酸エステル、スクロース脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル、(C<sub>6-24</sub> アルキル) ポリグリコシド類、N-(C<sub>6-24</sub> アルキル) グルカミン誘導体、又はアミンオキシド類、例えば (C<sub>10-14</sub> アルキル) アミンオキシド類又は N-(C<sub>10-14</sub> アシル) アミノプロピルモルホリンオキシド類を挙げることができる。

上述した非イオン性界面活性剤として好ましくは、(C<sub>6-24</sub> アルキル) ポリグリコシド類が使用される。

#### 【0037】

アニオン性界面活性剤の量は、化粧品用組成物の全重量に対して、好ましくは 3～35 重量%、特に 5～25 重量%である。

両性及び／又は非イオン性界面活性剤の全量は、組成物の全重量に対して、好ましくは 0.5～30%、好ましくは 1～20%である。

#### 【0038】

本発明の洗浄用組成物の pH は、好ましくは 2～11、特に 3～10 である。本発明の組成物の液状媒体は、水性又は水性／アルコール性であり、すなわち後者の場合、該組成物は、水相に加えて、低級アルコール類、例えばエタノール又はイソプロパノール、及びポリオール類、例えばグリセロール、プロピレングリコール及びポリエチレングリコールから選択される一又は複数の溶媒を含有する。

また本発明の組成物は、化粧品用の活性成分又は製剤添加剤、例えば天然又は合成で、アニオン性、両性、双性イオン性、非イオン性又はカチオン性あり、会合性又は非会合性のポリマー性増粘剤、非ポリマー性増粘剤、例えば酸又は電解質、カチオン性界面活性剤、真珠光沢剤、乳白剤、染料又は顔料、香料、鉱物性、植物性及び／又は合成油、可溶性、分散性又は不溶性のシリコーン類、ロウ類、セラミド類、ビタミン類、UV 遮蔽剤、フリーラジカルに抗するための薬剤、可塑剤、防腐剤又は pH 安定剤をさらに含有してもよい。

当業者であれば、本発明のケラチン繊維を洗浄するための組成物の有利な特性が損なわれないように、任意の添加剤及びそれらの量を選択するであろう。

本発明の組成物は、場合によってはエアゾールの形態で提供することができる。

#### 【0039】

##### 【実施例】

本発明を次の実施例を使用して例証する。

##### 実施例 1

次の 2 つのシャンプー A 及び B を調製した：

##### 【表 1】

	シャンプー A	シャンプー B
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (2EO)	17%a.m.	17%a.m.
ココベタイン	2.5%a.m.	2.5%a.m.
JR400 <sup>a)</sup>	0.25%	0.5%
カチオン性ブロックコポリマー <sup>b)</sup>	0.25%	—
水	計 100%	計 100%

<sup>a)</sup> アメルコール社市販の第 4 級アンモニウム基を有するセルロースエーテル

b) ポリマー・ソース・インク (Polymer Source Inc) 市販のポリ (N-メチル-4-ビニルピリジニウムヨージド) ブロックとポリスチレンブロックからなるカチオン性ブロックコポリマー (ポリスチレン (18600 g/モル) -ポリ (N-メチル-4-ビニルピリジニウムヨージド) (131300 g/モル) ジブロック)

a. m. = 活性物質

【0040】

天然の毛髪の束を上述したそれぞれのシャンプーで洗浄し、乾燥後、10人の専門家により評価した。10人のうち9人の専門家が、本発明のシャンプーAで洗浄した毛髪の束は、従来技術のシャンプーBで洗浄した毛髪の束よりも滑らかな感触があり、ボリュームがあると評価した。

【0041】

実施例2

次の組成を有するシャンプーを調製した：

【表2】

ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(2EO)	17%a.m.
ココペタイン	2.5%a.m.
JR400 <sup>a)</sup>	0.25%
アニオン性ブロックコポリマー <sup>b)</sup>	0.25%
水	計 100%

b) ポリマー・ソース・インクから参照名P2476-SANaで市販のポリスチレン-

b-ポリアクリル酸、2000 g/モルPS、105000 g/モルPAA

この組成物は、実施例1の組成物Aと同等の効果を有していた。

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 1 1 D 1/14  
C 1 1 D 1/29  
C 1 1 D 1/68  
C 1 1 D 1/90  
C 1 1 D 3/20  
C 1 1 D 3/37

C 1 1 D 1/14  
C 1 1 D 1/29  
C 1 1 D 1/68  
C 1 1 D 1/90  
C 1 1 D 3/20  
C 1 1 D 3/37

(72)発明者 フランク ジルー

フランス国 9 2 1 1 0 クリシー, リュ マルティソー 1 5

F ターム(参考) 4C083 AB051 AC531 AC541 AC711 AC712 AC782 AC791 AD011 AD022 AD041  
AD051 AD071 AD091 AD092 AD111 AD131 AD132 AD151 AD201 AD211  
BB04 BB05 BB07 BB34 BB35 BB36 CC32 CC33 CC38 DD23  
DD27 EE06 EE07 EE25 EE28  
4H003 AB05 AB27 AB31 AC05 AD02 AD04 BA12 DA02 EB28 EB30  
ED02 FA21  
4J026 HA08 HA10 HA11 HA12 HA38 HA39 HB03 HB04 HB09 HB11  
HB14 HB18 HB38 HB39 HE01 HE02  
4J031 AA12 AA14 AA15 AA20 AA22 AB02 AF03